

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052614

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 09-207784

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI  
SAKAMOTO HIDEJI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

---

**(54) TONER BINDER RESIN, AND TONER USING SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide binder resin for toner for development of an electrostatic image which is excellent in low temperature fixing capability, blocking resistance, tacking resistance, and toner crushing capability, and toner using same.

**SOLUTION:** Binder resin for toner for development of an electrostatic image comprises at least one sort selected among resin obtained by polymerization of at least one sort of monomer of cyclopentadiene, dicyclopentadiene, and dihydrodicyclopentadiene, copolymer resin obtained by polymerization of above monomer with other polymerization monomer, and hydrogen additive of such resin, and toner for development of an electrostatic image comprises the binder resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

- [Claim 1] (A) Toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin obtained at least by carrying out the polymerization of a kind of monomer of a cyclopentadiene, a dicyclopentadiene, and a dihydrodicyclopentadiene, and the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon all [ a part or ] of the (B) above-mentioned resin and which consists of a kind at least.
- [Claim 2] (A') Toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the resin other polymerization nature monomers of whose it is copolymerization resin obtained at least by carrying out the polymerization of a kind of monomer of a cyclopentadiene, a dicyclopentadiene, and a dihydrodicyclopentadiene, and other polymerization nature monomers, and are 90 or less % of the weight, and (B') the above-mentioned copolymerization resin, and/or all [ a part or ] and which consists of a kind at least.
- [Claim 3] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 2 with which other polymerization nature monomers were chosen from the vinyl compounds of ring content of a carbon number 8-13 and which is a kind at least.
- [Claim 4] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 3 with which other polymerization nature monomers were chosen from alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, an indene, an alkylation indene, allyl compound benzene, allyl compound toluene, tert-butyl styrene, and tert-butyl allyl compound benzene and which is a kind at least.
- [Claim 5] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 3 other polymerization nature monomers of whose are styrene.
- [Claim 6] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 whose value of a/c is 0.45 or less when \*\*\*\*\* before the hydrogenation of a and binder resin is set to c for the bromine number of binder resin.
- [Claim 7] Toner binder resin for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 which is an object for heat roll fixing.
- [Claim 8] The toner for electrostatic-charge image development characterized by including binder resin according to claim 1 to 6 as toner resin.
- [Claim 9] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 8 whose toner resin is what contains the total quantity of binder resin according to claim 1 to 6 70% of the weight or more.
- [Claim 10] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 8 or 9 whose toner resin is what contains a wax further.
- [Claim 11] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 8 or 9 whose toner resin is what contains an elastomer further.
- [Claim 12] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 8 which is an object for heat roll fixing.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the toner which has the above-mentioned engine performance which comes to use the binder resin with which the low-temperature fixable one used in order to develop in more detail the electrostatic latent image formed in a xerography, an electrostatic recording method, an electrostatic printing method, etc. about the toner for electrostatic-charge image development which used the toner binder resin for electrostatic-charge image development and it, blocking resistance, tuck-proof nature, a toner grindability, etc. give a good toner, and this binder resin.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In order to attain colorization of the copying machine of an electrophotography method, a printer, etc., and energy saving in recent years, development of the toner of a low-temperature fixing mold is performed briskly. In order to attain this low-temperature fixing, it is effective to reduce the softening temperature (Tm) of toner resin, but if Tm is generally lowered, since the glass transition temperature (Tg) of a toner will fall to coincidence, lifting-coming to be easy of the so-called toner blocking which forms a lump is known for the state of preservation, and the toner has become the cause in which this cannot lower fixing temperature satisfactorily. The toner (JP,4-257868,A) using the petroleum resin which is excellent in the approach (JP,56-1952,A) using polyester system resin with high compatibility with (1) paper and fixing temperature low comparatively [ with high Tm or Tg ] and (2) melting property, and is excellent in low-temperature fixable one in order to satisfy a conflicting requirement called this low-temperature fixable one and blocking resistance, the toner (JP,8-278658,A) using (3) hydrogenation petroleum resin, etc. are proposed.

**[0003]** However, in the approach using the polyester system resin of the above (1), although, as for low-temperature fixable one and blocking resistance, the improvement was found to some extent, about both, the toner it may fully be satisfied with coincidence of the toner was not obtained, but since polyester system resin had high cohesive energy density, moreover, there was still a fault, like grinding at the time of toner manufacture becomes difficult. In the toner, on the other hand, using the petroleum resin of the above (2), or the toner using the hydrogenation petroleum resin of (3) Although the grindability at the time of the toner manufacture which low-temperature fixable one was improved to some extent, and had a problem by polyester system resin is also very good When it was not what may still be satisfied fully, about the preservation stability of a toner, low-temperature fixable one had a possibility that a toner might condense [ tuck nature (stickiness nature) ] a little for a certain reason even when Tg of a toner is high in the petroleum resin known conventionally, and was not enough.

**[0004]** Moreover, the specification text and the example of JP,8-278658,A have a publication that the partial hydrogenation article of a C6 - C8 aromatic-hydrocarbon-dicyclopentadiene copolymer is excellent in blocking resistance, low-temperature fixable one, etc. However, when making low-temperature fixable one and blocking resistance discover and applying petroleum resin to a toner application by controlling the rate of hydrogenation, i.e., the value of [(iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of resin concerned) / (iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of non-hydrogenation resin)] x 100(%), to 50% or more, there were various limits. Moreover, the toner binder resin of the above-mentioned official report consists of other resin (styrene-acrylic resin, polyester resin, etc.) and petroleum resin concerned substantially, and the content of petroleum resin was less than 70% of the weight of a configuration also in which example. With such a configuration, neither the low-temperature fixable one which is the property of petroleum resin original, nor the good grindability at the time of toner manufacture was fully demonstrated.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** This invention aims at offering the toner binder resin which gives the toner for electrostatic-charge image development which may fully be satisfied with coincidence of low-temperature fixable one, blocking resistance, tuck-proof nature, and a toner grindability under such a situation, and the toner for electrostatic-charge image development which has the engine performance which was excellent in the above which comes to use this thing.

**[0006]**

**[Means for Solving the Problem]** In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, the tuck nature of petroleum resin Since the resin raw material itself is the mixture with broad description of a monomer, petroleum resin serves as resin mixture of complicated structure. It notes originating in the low polymerization object etc. being included depending on the case. The resin which consists of a monomer which has specific structure and a specific distillation curve out of the fraction obtained by the pyrolysis of petroleum naphtha, A cyclopentadiene, a dicyclopentadiene, or a dihydrodicyclopentadiene is used especially as a monomer. The hydrogenation object of the resin obtained by carrying out the polymerization of these, the copolymerization resin of these and other polymerization nature monomers, or these resin found out that the purpose might be suited as toner binder resin. This invention is completed based on this knowledge. Namely, the resin obtained by this invention carrying out the polymerization of a kind of monomer of the (1) and (A) cyclopentadiene, a dicyclopentadiene, and a dihydrodicyclopentadiene at least, And the toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon all [ a part or ] of the (B) above-mentioned resin and which consists of a kind at least, (2) (A') It is copolymerization resin obtained by carrying out the polymerization of a kind of monomer and other polymerization nature monomers when there were few cyclopentadienes, dicyclopentadienes, and dihydrodicyclopentadienes. The toner binder resin for electrostatic-charge image development which was chosen from the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the resin other polymerization nature monomers of whose are 90 or less % of the weight, and (B') the above-mentioned copolymerization resin, and/or all [ a part or ] and which consists of a kind at least, And the toner for electrostatic-charge image development characterized by including the binder resin of the above (1) and (2) as (3) toner resin is offered.



[0007]

[Embodiment of the Invention] (A) which shows the toner binder resin of this invention below, and (B) -- and (A') (B') it is the thing which was chosen from each resin and which consists of a kind at least. First, (A) resin consists of copolymers which consist of two or more sorts chosen from a cyclopentadiene polymer, a dicyclopentadiene polymer, the dihydrodicyclopentadiene polymer or the cyclopentadiene, the dicyclopentadiene, and the dihydrodicyclopentadiene, or such mixture. By cationic polymerization, a radical polymerization, thermal polymerization, anionic polymerization, ion coordination polymerization, the suspension polymerization, the emulsion polymerization, the polymerization that used the transition metal complex, these resin can be manufactured by removing an unreacted monomer and low polymerization object or a solvent with means, such as distillation, after carrying out the polymerization of the monomer.

[0008] Moreover, (B) resin comes to hydrogenate all the carbon-carbon all [ a part or ] of (A) resin obtained as mentioned above.

There is especially no limit about the approach of this hydrogenation, and a well-known approach can be used conventionally. Next, resin (A') is copolymerization resin obtained at least by carrying out the polymerization of a kind of monomer of a cyclopentadiene, a dihydrodicyclopentadiene, and a dihydrodicyclopentadiene, and other polymerization nature monomers, and is resin other polymerization nature monomers of whose are 80 - 10 % of the weight preferably 90 or less % of the weight. Like the aforementioned (A) resin, by cationic polymerization, the radical polymerization, thermal polymerization, etc., this copolymerization resin can be manufactured by removing an unreacted monomer and low polymerization object or a solvent with means, such as distillation, after carrying out the polymerization of the monomer.

[0009] Here, as other polymerization nature monomers, the vinyl compound of ring content of a carbon number 8-13 is mentioned preferably. as an example of the vinyl compound of this ring content, it was chosen from alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, an indene, an alkylation indene, allyl compound benzene, allyl compound toluene, tert-butyl styrene, tert-butyl allyl compound benzene, etc. -- a kind is mentioned at least. In addition, styrene can also be used as a copolymerization monomer. Moreover, in addition, the olefins of the carbon numbers 2-20, such as a well-known monomer, for example, ethylene, a propylene, cyclopentene, a cyclohexene, 1-octene, and a pinene The polyenes of the carbon numbers 4-20, such as a butadiene, an isoprene, pentadiene, a limonene, and a myrcene Acrylic ester (meta), such as the methyl of an acrylic acid, ethyl, butyl, octyl, phenyl, and stearyl ester, (Meta) Vinyl chloride; Vinylidene-chloride; 1,2-dichloroethylene; Trichloroethylene; tetrachloroethylene; -- vinyl fluoride; -- vinylidene fluoride; -- vinylsilane, such as halogenation vinyl, such as 1 and 2-difluoro ethylene; trifluoro ethylene; tetrafluoroethylene; vinyl bromide, trialkyl vinylsilane, and thoria RUKOKISHI vinylsilane, -- alpha, such as a methyl vinyl ketone and a phenyl vinyl ketone, and beta-partial saturation ketones Furthermore, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, a maleic acid, a maleate, a maleic anhydride, a cyclopropane and its derivative, a cyclobutane and its derivative, oxetane and its derivative, a tetrahydrofuran And the dithiol of the derivative, acetylene and its derivative, alpha, beta-partial saturation aldehyde, alpha, beta-partial saturation ester, and carbon numbers 2-10 etc. is mentioned.

[0010] Furthermore, resin (B') comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the copolymerization (A') resin obtained as mentioned above, and/or all [ a part or ]. There is especially no limit about the approach of this hydrogenation, and a well-known approach can be used conventionally. As toner binder resin of this invention, in these resin A styrene unit content is 90 or less % of the weight of dicyclopentadiene-styrene copolymerization resin, dicyclopentadiene-indene copolymerization resin, and dicyclopentadienes-indenes-styrene copolymerization resin (indenes: an indene, a methyl indene, etc.). Styrene : Dicyclopentadienes:dicyclopentadienes, such as styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, and isopropenyl toluene, a dihydrodicyclopentadiene, etc., The resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of the resin of dicyclopentadienes and these resin, and/or all [ a part or ] is desirable, and the above-mentioned dicyclopentadiene-styrene copolymerization resin and its hydrogenation object are especially suitable.

[0011] What has \*\*\*\* molecular weight in the range of 400-3000 is suitable for the toner binder resin of this invention. Moreover, the thing in the range whose softening temperature is 80-140 degrees C is desirable, and what is in the range which is 100-130 degrees C especially is suitable. Furthermore, as toner binder resin, when the bromine number before the hydrogenation of a and binder resin is set to c for the bromine number of binder resin, that whose value of a/c is 0.45 or less is excellent in especially blocking resistance, and suitable. in addition, [(iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of resin concerned)/(iodine number of iodine number-perfect hydrogenation resin of non-hydrogenation resin) ]x this numeric value of whose is a numeric value showing the rate of hydrogenation given in JP,8-278658,A -- substantially synonymous (since it is bromine-number = iodine number x0.630 and can approximate with the bromine number of perfect hydrogenation resin, and iodine number =0) with 100 (%). the contact heating pressure according [ such toner binder resin especially of this invention ] to a heat roll -- a law -- it is suitable as binder resin of a wear toner. Next, the toner for electrostatic-charge image development of this invention is explained. As toner resin, the toner of this invention is usually 70 % of the weight or more preferably 1% of the weight or more, although two or more sorts are contained and especially a limit does not have [ a kind or ] the content of the binder resin of this invention in toner resin in the binder resin of said this invention. Especially when the content of this binder resin is 70 % of the weight or more, the grindability at the time of toner manufacture is good. Moreover, there is a possibility that the effectiveness of this invention may not fully be demonstrated for the content of this binder resin at less than 1 % of the weight.

[0012] In the toner of this invention, an elastomer can be used with the binder resin of this invention as toner resin. The rheology property at the time of melting improves by using this elastomer together, and offset generating temperature becomes high. As this elastomer, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this elastomer For example, nitrile rubber, ethylene propylene rubber, chloroprene rubber, silicone rubber, a fluororubber, ethylene-acrylic rubber, a polyester elastomer, epichlorohydrin rubber, acrylic rubber, liquid rubber, chlorinated polyethylene, butadiene rubber, A styrene-butadiene copolymer, natural rubber, 1, 2-polybutadiene, isobutylene isoprene rubber, chlorosulfonated polyethylene, polysulfide rubber, polyurethane rubber, the styrene system TPE (thermoplastic elastomer), The olefin system TPE, the urethane system TPE, the ester system TPE, the polyvinyl chloride system TPE, isobutylene-isoprene-rubber graft polyethylene, a transformer 1, 4-polyisoprene ionomer, the natural rubber system TPE, etc. are applicable. A styrene-butadiene copolymer is especially desirable.

[0013] One sort of these elastomers may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned elastomer of this invention, the content of the elastomer occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. When this content exceeds 30 % of the weight, there is a possibility that the grindability at the time of toner manufacture may fall. Moreover, in the toner of this invention, a wax can be used with the binder resin of this invention as toner resin. By using this wax together, tuck-proof nature can improve further and Tm can be reduced greatly, without reducing most Tg(s). As this wax, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this wax, \*\* and a vegetable wax, carnauba wax, a candelilla wax, wax, beeswax, a mineral wax, a petroleum wax, paraffin wax, a micro crystallin wax, petrolatum, polyethylene wax, oxidization polyethylene wax, a polypropylene wax, an oxidization polypropylene wax, a higher-fatty-acid wax, higher-fatty-acid ester wax, carnauba wax, the Fischer Tropsch wax, etc. are suitable, for example.

Moreover, styrene oligomer, an amorphous Pori alpha olefin, etc. are suitably used as resin according to a wax. The Fischer Tropsch wax and styrene oligomer are desirable also in especially inside.

[0014] One sort of these waxes may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned wax of this invention, the content of the wax occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. If this content exceeds 30 % of the weight, Tg will fall, and there is a possibility that blocking resistance may get worse. A thing 140 degrees C or less has the desirable minimum fixing temperature, and especially a thing 130 degrees C or less is suitable for the toner of this invention.

[0015] Moreover, well-known thermoplastics can be conventionally used together by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known thermoplastics, conventionally for example Polyester resin (An alcoholic component:) alpha, such as ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1, 4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane, bisphenol A, and bisphenol A-ethylene glycol denaturation diol, 1, and 3-propylene glycol, omega-alkylene diol (C2 - C12), Hydrogenation bisphenol A, Bisphenol F, and bisphenol F-ethylene glycol denaturation diol, Bisphenol S, and bisphenol S-ethylene glycol denaturation diol, biphenol, and biphenol-ethylene glycol denaturation diol, A neo cutting-pliers glycol, the polyhydric alcohol more than trivalence, a carboxylic-acid component : Aliphatic series dicarboxylic acid, alicyclic dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid, the multiple-valued carboxylic acid more than trivalence, A polystyrene, chloro polystyrene, Polly alpha-methyl-styrene, Polly 4-methoxy styrene, Polly 4-hydroxystyrene, and styrene-chloro styrene copolymer, a styrene-propylene copolymer, a styrene-vinyl chloride copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, A styrene-vinyl acetate copolymer, a styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, FENISU ester), A styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), A styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, a styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, an alpha-methyl-styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, an alpha-methyl-styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, vinyl chloride resin, rosin denaturation maleic resin, phenol resin, an epoxy resin, polyethylene resin, polypropylene resin, Ionomer resin, polyurethane resin, silicone resin, ketone resin, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, xylene resin, polyvinyl butyral resin, etc. are mentioned. One sort of these thermoplastics may be used and it may be used combining two or more sorts.

[0016] To the toner resin used for the toner of this invention, or it, a well-known antioxidant may be conventionally added if needed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known antioxidant, a hindered phenolic antioxidant, an aromatic amine system antioxidant, a hindered amine system antioxidant, a sulfide system antioxidant, an organic phosphorus system antioxidant, etc. can be applied, and a hindered phenolic antioxidant is conventionally desirable especially. One sort of this antioxidant may be used and it may be used combining two or more sorts. Furthermore, to the toner resin used for the toner of this invention, or it, other additives, for example, an antioxidant, anti-ozonant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a softener, a reinforcing agent, a filler, a peptizing agent, a foaming agent, a foaming assistant, lubricant, an internal release agent, a flame retarder, the antistatic agent for a kneading lump, a coloring agent, a coupling agent, antiseptics, oderant, etc. may be added by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0017] The toner for electrostatic-charge image development of this invention usually contains 25 - 95 % of the weight (toner resin) of toner binders, 0 - 10 % of the weight of coloring agents, 0 - 70 % of the weight of magnetic powder, zero to electric charge control agent 10 weight, and 0 - 10 % of the weight of lubricant, and 0 - 1.5 % of the weight of plasticizers and 0 - 1.5% of cleaning assistants are further added as an external additive. As the above-mentioned coloring agent, a well-known organic system or a well-known inorganic system coloring agent, for example, carbon black, oxidization copper, a manganese dioxide, an ant NIMBU rack, activated carbon, a nonmagnetic ferrite, a magnetic ferrite, magnetite, iron black, benzidine yellow, Diarylide Yellow, KINAKU drine compounds, a naphthol system azo pigment, Quinacridone, rhodamine B, a phthalocyanine, a titanium white, a zinc white, etc. are mentioned conventionally. In addition, in a magnetic toner, when the magnetic powder itself is colored (black), use of the above-mentioned coloring agent is not indispensable. Moreover, as magnetic powder, well-known things, such as iron, cobalt, nickel, magnetite, hematite, and a ferrite, are mentioned conventionally. 0.05-1 micrometer of particle size of this magnetic powder is usually preferably chosen in 0.1-0.5 micrometers.

[0018] An electric charge control agent is the matter which can give a forward or negative electric charge by frictional electrification. Furthermore, as such a thing For example, the Nigrosine base EX (the ORIENT chemical-industry company make), P-51 (the ORIENT chemical-industry company make), The copy charge PXVP435 [the Hoechst A.G. make], an alkoxy \*\* amine, alkylamide, a molybdc-acid chelate pigment, PLZ1001 (Shikoku Chemicals Corp. make), BONTORON S-22 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON S-34 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-81 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-84 (the ORIENT chemical-industry company make), The SUPIRON black TRH (the Hodogaya chemical-industry company make), a thioindigo system pigment, the copy charge NXVP434, BONTORON E-89 (the ORIENT chemical-industry company make), Magnesium fluoride, fluoride carbon, a hydroxy acid metal complex, a dicarboxylic acid metal complex, an amino acid metal complex, a diketone metal complex, a diamine metal complex, an azo content benzene-benzene derivative frame metal complex, an azo content benzene-naphthalene derivative frame metal complex, Benzyl dimethyl-hexadecylammonium chloride, DESHIRU-trimethylammonium chloride, a metal complex, the Nigrosine base, Nigrosine hydronalium chloride, a safranine, a crystal violet, quarternary ammonium salt, an alkyl salicylic-acid metal complex, Various kinds of well-known things, such as a calyx allene system compound, a boron compound, fluorine-containing quarternary ammonium salt, an azo system metal complex, triphenylmethane dye, and dibutyltin oxide, are conventionally applicable.

[0019] As lubricant, well-known things, such as polytetrafluoroethylene, low-molecular-weight polyolefine, a fatty acid and its metal salt, and an amide, are mentioned conventionally, for example. On the other hand, as a plasticizer used as an external additive, colloidal silica, an alumina, titanium oxide, a zinc oxide, magnesium fluoride, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, boron nitride, titanium nitride, zirconium nitride, magnetite, molybdenum disulfide, aluminum stearate, magnesium stearate, zinc stearate, etc. are mentioned to the non-subtlety particle and concrete target whose particle size is dozens of nm, for example. As for this plasticizer, hydrophobing processing may be performed with coupling agents, such as a silane system and a titanium system, a higher fatty acid, silicone oil, a surfactant, etc.

[0020] Moreover, as a cleaning assistant used as an external additive, particles, such as polystyrene, polymethylmethacrylate, polyacrylate, poly benzoguanamine, silicone resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene, and polypropylene, are mentioned, for example. There is especially no limit about the preparation approach of the toner of this invention, and a well-known approach, for example, the mechanical grinding method, a spray drying method, a chemistry polymerization method, wet granulation, etc. can be applied conventionally. In these, after the mechanical grinding method carries out the dry type blend of said toner component, carries out melting kneading and carries out coarse grinding after that, it is the approach of pulverizing with a jet pulverizer etc. finally and making it into the particle whose volume mean particle diameter it is performing a classification because of particle-size control in a



case, and is about 5-20 micrometers further.

[0021] Thus, it is mixed with a carrier particle, and the prepared toner for electrostatic-charge image development is used as a developer for 2 component development, or is used as a developer for 1 component development by the toner independent. Here, as a carrier, a magnetic powder carrier, a magnetic powder resin coat carrier, a binder carrier, a glass bead, etc. are applied, for example. The particle size of these carriers is usually about 20-500 micrometers. As a magnetic powder carrier, mixture with carbide, such as nitrides, such as metallic oxides, such as an alloy with metals, such as metals, such as iron, nickel, a ferrite, magnetite, and cobalt, these metals, zinc, antimony, aluminum, lead, tin, a bismuth, beryllium, manganese, a selenium, a tungsten, a zirconium, and vanadium, or mixture, ferrous oxide, titanium oxide, and magnesium oxide, nitriding chromium, and nitriding vanadium, silicon carbide, and tungsten carbide, etc. is applied, for example.

[0022] As a magnetic powder resin coat carrier, what was covered with the following resin is used by making the above-mentioned magnetic part particle into a core material. As covering resin For example, polyethylene, silicone resin, fluororesin, styrene resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, polyvinyl acetate, a cellulosic, maleic resin, an epoxy resin, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Pori vinyl bromide, Pori -- bromination -- vinylidene, a polycarbonate, polyester, polypropylene, phenol resin, polyvinyl alcohol, fumaric-acid ester resin, a polyacrylonitrile, polyvinyl ether, chloroprene rubber, acetal resin, ketone resin, and xylene resin -- Butadiene rubber, a styrene-butadiene copolymer, polyurethane, etc. are use. This magnetic powder resin coat carrier may be made to contain a conductive particle (carbon black, conductive metallic oxide, metal fine particles), an inorganic filler (a silica, silicon nitride, boron nitride, an alumina, a zirconia, silicon carbide, boron carbide, titanium oxide, clay, talc, glass fiber), the electric charge control agent of said instantiation, etc. if needed. The resin covering thickness to a carrier core material has desirable about 0.1-5 micrometers. It is used for them to the toner for electrostatic-charge image development of this invention by base materials (OHP films, such as paper and polyester etc.), being imprinted and established. As an establishing method, although \*\*\*\*\*, heating fixing (SURF fixing, fixing by the heat version, oven fusing, infrared lamp fixing, etc.), contact heating pressure fixing, flash plate fixing, solvent fixing, etc. are applicable, for example, contact heating pressure fixing with a heat roll is desirable.

[0023] Although the toner of this invention is applicable also as a toner of which type of magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, nonmagnetic 1 component development, nonmagnetic 2 component development, and liquid development, it is advantageous to be used as magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, and an object for nonmagnetic 1 component development. The toner of this invention is applicable to the various development approaches. For example, the magnetic brush development approach, the cascade development approach, the approach using the conductive magnetism toner indicated by the U.S. Pat. No. 3909258 specification, The approach using the high resistance magnetism toner indicated by JP,53-31136,A, The approach indicated by JP,54-42121,A, the 55-18656 official report, the 54-43027 official report, etc., The fur brush development approach, the powder cloud method, the impression developing-negatives method, The micro toning method, the contact developing-negatives method, the touchdown developing-negatives method, the MAGUNE dynamic developing-negatives method, The jumping developing-negatives method, the FEED (Floating Electrode Effect Development) developing-negatives method, FMT (Fine Micro Toning System) It is applicable to the developing-negatives method, the NSP (Non Magnetic Single Component Development Process) developing-negatives method, etc.

[0024] The toner of this invention is applicable to any [ of corona electrical charging (a corotron type, scorotron type, etc.) and contact electrifications (an electrification roll type, electrification brush type, etc.) ] machine. Moreover, although an approach without a cleaning process, the blade method, the fur brush method, the magnetic brush method, the roller cleaning method, etc. are applicable, an approach without the blade method and a cleaning process is desirable. Next, as for the toner of this invention, it is desirable to be able to apply to both an organic electrophotography photo conductor (a laminating mold, monolayer mold) and an inorganic photo conductor (an amorphous silicon, amorphous selenium, and selenium system photo conductor, germanium system photo conductor), and to apply to an organic electrophotography photo conductor and the inorganic photo conductor using an amorphous silicon especially. furthermore, as for the toner of this invention, [ applicable to both (1) reversal development process and a forward development process ] (2) [ applicable to any printing machine of (3) monochrome applicable to any toner of forward electrification and negative electrification, and a color ] (4) -- it is applicable to (5) copying machines applicable to both an analog printing machine and a digital printing press, printers (a laser beam printer, liquid crystal shutter printer, etc.), facsimile, and these compound machines -- etc. -- it has the description.

[0025]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the softening temperature (Tm) of each resin, the bromine number, average molecular weight, the ring content, and the rate of ring hydrogenation were measured according to the following approach.

(1) Softening temperature (Tm)

JIS Based on K-2207, it measured with the ring and ball method.

(2) Bromine number JIS It measured based on K-2605.

(3) By the mean-molecular-weight gel-permeation-chromatography (GPC) method, the number average molecular weight and weight average molecular weight of polystyrene conversion were measured.

(4) It analyzed by the ring content infrared absorption spectrometry method. The solvent used the carbon disulfide and it carried out the quantum from the absorbance in wave number 700cm-1.

(5) It computed by rate (%) of rate ring hydrogenation of ring hydrogenation = [1-(ring content of ring content / non-hydrogenation resin of hydrogenation resin)] x 100.

[0026] Resin A (softening temperature: 116 degrees C, bromine-number: 115g/100g) was obtained by teaching dicyclopentadiene 640g and xylene 160g to the 12l. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and low polymerization object and a xylene from the polymer solution which was made to react for 45 minutes 260 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and was obtained by distillation. Resin A 100g, methylcyclohexane 100g, and 3g (product made from JGC Chemistry "N-113") of nickel catalysts are taught to the 500ml autoclave equipped with the agitator. A hydrogenation reaction (50 kg/cm2 and G, 250 degrees C, 2 hours) is performed, and a reactant is cooled. Drawing, After filtering and removing a catalyst, distillation removes a solvent, and it is hydrogenation resin A (softening temperature: bromine-number)[it expresses with a/c below]:0.043] of the bromine number / non-hydrogenation resin of 112 degrees C, bromine-number:5g/100g, and hydrogenation resin was obtained.).

[0027] Resin B (softening temperature: 97 degrees C, bromine-number:135g/100g) was obtained by teaching dicyclopentadiene 220g, styrene 144g, indene 36g, and toluene 40g to the 21l. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and low polymerization object from the polymer solution which was made to react 275 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, and was obtained by distillation. To the 500ml autoclave equipped with the agitator, they are resin B80g, cyclohexane 80g, and a nickel catalyst (product "N-113" made from JGC Chemistry 2g is taught). The hydrogenation reaction (150 kg/cm2 and G, 300 degrees C, 2 hours) was performed, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed

the solvent and hydrogenation resin B (softening temperature: 104 degrees C, bromine-number:5g/100g, a/c:0.037) was obtained.

[0028] Resin C (softening temperature: 97 degrees C, bromine-number:148g/100g, (number-average-molecular-weight Mn):400) was obtained by teaching dicyclopentadiene 368g, styrene 21g, indene 11g, and toluene 40g to the 311. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and low polymerization object from the polymer solution which was made to react 275 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, and was obtained by distillation. To the 500ml autoclave equipped with the agitator, they are resin C80g, cyclohexane 80g, and a nickel catalyst (product "N-113" made from JGC Chemistry 2g is taught). The hydrogenation reaction (150 kg/cm<sup>2</sup> and G, 300 degrees C, 2 hours) was performed, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin C (softening temperature: 105 degrees C, bromine-number:3.2g/100g, a/c:0.022) was obtained.

[0029] C5 fraction obtained by synthetic example 4 naphtha cracking was heated at 150 degrees C for 3 hours, after changing into a dicyclopentadiene the cyclopentadiene contained in a distilled part, distillation removed \*\*\*\*\* and the crude dicyclopentadiene in which a dicyclopentadiene is contained 75% of the weight or more was obtained. Obtained crude dicyclopentadiene 800g and 30g (Oriental C C eye company make: C31-1A) of palladium system tablet-like hydrogenation catalysts were taught to the autoclave made from 2l. stainless steel, it stirred by -G the reaction temperature of 50 degrees C, and 10kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen pressure for 12 hours, and the hydrogenation reaction was performed. Filtration removed the catalyst and the fraction D (2 % of the weight, an unknown component: 81 % of the weight, a dicyclopentadiene: pentanes: 10 % of the weight, 9 and 10-dihydrodicyclopentadiene : 0.1 or less % of the weight, a tetrahydro dicyclopentadiene : 7 % of the weight and the above-mentioned presentation gas chromatography analysis decision) which uses 9 and a 10-dihydrodicyclopentadiene as a principal component by distillation was obtained.

[0030] The synthetic example 5 naphtha-cracking oil was distilled in the 40 steps of Oldershaw mold distilling column, and the fraction E (styrene + alpha-methyl-styrene + vinyltoluene: determine the above-mentioned presentation by gas chromatography analysis 10 % of the weight, dicyclopentadiene:5 % of the weight, indene:30 % of the weight, and methyl indene:16% of the weight) which used the indene of 50-65 degrees C of boiling points and 10mmHg and the methyl indene as the principal component was obtained.

[0031] Fraction D310g, indene 58g, and dicyclopentadiene 33g were added to 1l. 4 opening flask which attached synthetic example 6 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, and the thermometer. 6.6g (30 % of the weight of boron-trifluoride contents) of boron-trifluoride phenol complex compound catalysts and toluene 10g mixed liquor were dropped at this over about 20 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind using the syringe, stirring. Stirring was performed for further 3 hours, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. The sodium-hydroxide water solution was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin F(softening temperature: 104-degree-C, bromine-number:60g/100g, number-average-molecular-weight:430)130g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and low polymerization object.

[0032] Powder-like AlCl<sub>3</sub> 2.6g and xylene 40g is stirred under nitrogen-gas-atmosphere mind at the slurry regime in 1l. 4 opening flask which attached synthetic example 7 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and it heated so that it might become 50 degrees C. The dropping funnel was used, and it was dropped at it, having covered [ fraction D170g, fraction E80g, and JISHIKURO pentane diene 33g ] it over this for about 30 minutes. Stirring was performed for further 4 hours, keeping a reactor internal temperature at 50 degrees C. The methanol was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin G(softening temperature: 105-degree-C, bromine-number:66g/100g, number-average-molecular-weight:450)80g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and low polymerization object and a methanol.

[0033] Fraction D64g and fraction E284g were added to 1l. 4 opening flask which attached synthetic example 8 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, and the thermometer. It was dropped at it under nitrogen-gas-atmosphere mind using the syringe, having applied [ 4.4g (30 % of the weight of boron-trifluoride contents) of complex compound catalysts of a boron-trifluoride phenol, and / xylene 20g ] them to this for about 20 minutes, stirring. Stirring was performed for further 2 hours, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C. The sodium-hydroxide water solution was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin H(softening temperature: 122-degree-C, bromine-number:44g/100g, number-average-molecular-weight:480)160g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and low polymerization object and a xylene.

[0034] 1 and 2-dihydrodicyclopentadiene 68g, indene 58g, dicyclopentadiene 33g, and toluene 94g were added to 1l. 4 opening flask which attached synthetic example 9 agitator, the RIBIHHI cooling pipe, and the thermometer. It was dropped at it under nitrogen-gas-atmosphere mind using the syringe, having applied [ of the boron-trifluoride phenol ] it to this by about 20 between (30 % of the weight of boron-trifluoride contents) (6.6g), stirring. Stirring was performed for further 3 hours, keeping a reaction internal temperature at 60 degrees C. The sodium-hydroxide water solution was added to the obtained reaction mixed solution, and rinsing was performed after decomposing a catalyst. Resin I(softening temperature: 100-degree-C, bromine-number:65g/100g, number-average-molecular-weight:440)110g was obtained by distilling an organic layer and removing an unreacted object and low polymerization object.

[0035] To the 101l. autoclave of synthetic examples, as a solvent, xylene 140g was taught, and mixture (dicyclopentadiene 68.8g and styrene 390g) was added over 2 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind, heating and stirring to 260 degrees C. It is temperature as it is and the reaction was performed for 400 more minutes. Resin J (the weight ratio of a styrene unit / dicyclopentadiene (DCPD) unit = 85/15, number-average-molecular-weight:760, softening temperature:102 degree C, bromine-number:35g/100g) was obtained by removing an unreacted object and low polymerization object from the obtained polymer solution by distillation.

[0036] Xylene 140g was taught as a solvent to the 111l. autoclave of synthetic examples, and mixture (dicyclopentadiene 22.9g and styrene 435.8g) was added over 2 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind, heating and stirring to 260 degrees C. It is temperature as it is and the reaction was performed for 800 more minutes. Resin K (the weight ratio of a styrene unit / DCPD unit = 95/5, number-average-molecular-weight:770, softening temperature:104 degree C, bromine-number:18g/100g) was obtained by removing an unreacted object and low polymerization object from the obtained polymer solution by distillation. Moreover, 3.0g of Pd-alumina catalysts containing resin K250g, cyclohexane 250g, and 0.5% of the weight of Pd is taught to a 1l. autoclave. The hydrogenation reaction was performed for 30 minutes at -G and the temperature of 150 degrees C 30kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen pressure force, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin K-2 (softening temperature: degrees C [ 106 ], bromine-number:11g/100g, a/c:0.61) was obtained.

[0037] Resin L (softening temperature: 108 degrees C, bromine-number:84g/100g) was obtained by teaching dicyclopentadiene 280g and isoprene 120g to the 121l. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and low polymerization object from -G and the polymer solution which was made to react for 4 hours and was obtained 260 degrees C by distillation the pressure of 10kg/cm<sup>2</sup> under nitrogen-gas-atmosphere mind. Resin L100g, cyclohexane 100g, and 3g (product made from JGC Chemistry "N-113M") of nickel catalysts are taught to the 500ml autoclave equipped with the agitator. The hydrogenation reaction (60 kg/cm<sup>2</sup> and



G, 200 degrees C, 3 hours) was performed, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin L (softening temperature: 113 degrees C, the bromine numbers 1.5g/100g, a/c:0.018) was obtained.

[0038] Resin M (softening temperature: 110 degrees C, bromine-number:74g/100g) was obtained by teaching dicyclopentadiene 280g and 1,3-pentadiene 120g to the 1311. autoclave of synthetic examples, and removing an unreacted object and low polymerization object from -G and the polymer solution which was made to react for 4 hours and was obtained 260 degrees C by distillation the pressure of 10kg/cm<sup>2</sup> under nitrogen-gas-atmosphere mind. Resin M100g, cyclohexane 100g, and 3g (product made from JGC Chemistry "N-113M") of nickel catalysts are taught to the 500ml autoclave equipped with the agitator. The hydrogenation reaction (60 kg/cm<sup>2</sup> and G, 200 degrees C, 3 hours) was performed, the reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin M (softening temperature: 109 degrees C, the bromine numbers 1.6g/100g, a/c:0.022) was obtained.

[0039] Xylene 272g was taught to the 1411. autoclave of synthetic examples, and mixture (dicyclopentadiene 170g and styrene 170g) was added over 2 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind, heating and stirring to 260 degrees C. It is temperature as it is and the reaction was performed for 140 more minutes. Resin Q (a styrene unit / DCPD unit-weight ratio: 50/50, number-average-molecular-weight:610, softening temperature:92 degree C, bromine-number:60g/100g, ring content:44 % of the weight) was obtained by removing an unreacted object and low polymerization object from the obtained polymer solution by distillation. Resin Q250g, 3.0g [ of nickel-diatom earth catalysts ], and cyclohexane 250g was taught to the 11. autoclave, and the hydrogenation reaction was performed at -G and the temperature of 230 degrees C 50kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen pressure force for 8 hours. The reactant was cooled, drawing and after filtering and removing a catalyst, distillation removed the solvent and hydrogenation resin Q (softening temperature: 125 degrees C, the bromine numbers 2.2g/100g, a/c:0.037, ring content:2.9 % of the weight, rate:of ring hydrogenation93%) was obtained.

[0040] Xylene 228g was taught to the 1511. autoclave of synthetic examples, and mixture (dicyclopentadiene 190g and styrene 190g) was added over 2 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind, heating and stirring to 260 degrees C. It is temperature as it is and the reaction was performed for further 4 hours. Resin U (a styrene unit / DCPD unit-weight ratio: 50/50, number-average-molecular-weight:690, softening temperature:110 degree C, bromine-number:62g/100g, ring content:46 % of the weight) was obtained by removing an unreacted object and low polymerization object from the obtained polymer solution by distillation. Resin U250g, 3.0g [ of nickel-diatom earth catalysts ], and cyclohexane 250g was taught to the 11. autoclave, and the hydrogenation reaction was performed at -G and the temperature of 230 degrees C 40kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen pressure force for 5 hours. hydrogenation resin U (softening temperature: 125 degrees C, bromine-number:4.4g/100g, a/c:0.071, ring content:24 % of the weight, rate:[ of ring hydrogenation ]48%) The reactant was cooled, and distillation removed the solvent and it obtained, after filtering and removing a catalyst, drawing and.

[0041] 200g (a gas chromatography analysis result, a polymerization possible component: 2.5 % of the weight of 45 % of the weight : indenenes) of fractions of 140 degrees C of first drops and 200 degree C of \*\*\*\* which carry out a byproduction by steam cracking of naphtha was taught, under stirring, keeping temperature at 10 degrees C, for 30 minutes was required and 0.8g of boron-trifluoride-ether complexes was dropped at the 500ml flask equipped with synthetic example 16 thermometer and the agitator. Stirring was succeedingly continued at the same temperature after dropping termination for 4.5 hours. After adding the sodium-hydroxide water solution to the obtained reaction mixed liquor and rinsing after catalyst removal, Resin Y (softening temperature: 118 degrees C, bromine numbers 20g/100g) was obtained by stoving.

AlCl<sub>3</sub> 1.3g and 20ml of xylenes were taught to the autoclave made from stainless steel of 1711. of synthetic examples, under stirring, keeping a reactor internal temperature at 60 degrees C, from the proof-pressure cylinder, for about 20 minutes was required and mixture (150g of aliphatic hydrocarbon fractions of 25-100 degrees C of boiling points and xylene 50g in steam cracking of naphtha) was dropped. Stirring was succeedingly continued at the same temperature after dropping termination for 3 hours. The methanol was added to the obtained reaction mixed liquor, and after decomposing and rinsing a catalyst, Resin Z (softening temperature: 103 degrees C, number-average-molecular-weight:480) was obtained by stoving.

[0042] After kneading and cooling with a lab PURASUTO mill with an internal temperature [ after mixing each raw material component by the combination presentation shown in examples 1-26 and the example 1 of a comparison - the 4 1st table ] of 120 degrees C, coarse grinding was carried out using the feather mill. Subsequently, after the jet mill ground, the toner particle with a volume mean particle diameter of 10 micrometers was obtained by classifying with an air-current classifier. Under the present circumstances, the above-mentioned kneading object was fixed to the amount of supply of 2.0kg/hour, and grinding pressure force it is weak to the volume mean particle diameter of 10 micrometers was measured by accommodation of the grinding pressure force. The toner for electrostatic-charge image phenomena was obtained by adding the titania particle [Idemitsu Kosan make and Idemitsu titania] 0.5 weight section, and mixing with a Henschel mixer to the obtained toner particle 100 weight section. When evaluating this toner as a toner for 2 component development methods, the Idemitsu carrier [an Idemitsu Kosan:polyethylene coat carrier] was used as a carrier. In addition, the toner particle and the toner were evaluated according to the following point. A result is shown in the 2nd table.

[0043] (1) Preservation stability (blocking resistance)

After putting 10g of toner particles into the 100ml beaker and holding in a 50-degree C thermostat for 24 hours, the state of aggregation was evaluated in accordance with the following criteria.

O : condensation and binding are not seen at all.

O : although slight condensation is seen, act as a delump by shaking a beaker lightly, and regain a fluidity.

x: It condensed, the copying machine ("5039" by Fuji Xerox) of delump impossible (2) low-temperature fixable (the minimum fixing temperature) one and offset-proof nature marketing was converted, and it considered as the testing machine for the minimum fixing temperature and an offset generating thermometry. The converting point is as follows.

- The product made from an amorphous silicon was used for the photo conductor at the time of forward electrification toner evaluation, and it used the organic electrophotography photo conductor at the time of negative electrification toner evaluation.

- Temperature of the heat roll section of the fixing section was made adjustable, and temperature of the fixing section was made measurable.

- Photo conductor surface potential and magnet roller bias potential were made adjustable.

The minimum fixing temperature and offset generating temperature were measured using this testing machine.

[0044] (3) Toner productivity (grindability)

In the process which grinds the toner particle which carried out coarse grinding with the feather mill with a jet mill, the grinding pressure force was measured and the grindability was evaluated in accordance with the following criteria.

O : the grinding pressure force is 3.5kg/cm<sup>2</sup>. Following O: The grinding pressure force is 3.5kg/cm<sup>2</sup>. It is 4.5kg/cm<sup>2</sup> above. Following



x: The grinding pressure force is 4.5kg/cm<sup>2</sup>. It is (4) glass \*\*\*\* (Tg) above.

About the glass transition temperature of a toner, it is JIS. Based on K-7121, the midpoint glass transition temperature in second heating was measured.

[0045]

[Table 1]

第 1 表-1

		ト ナ ー 配 合 組 成								
		樹 脂		イソブチ-	ワックス		他樹脂		CCA	CB
		種 類	重量部	重量部	種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部
実 施 例	1	水添Q	80	10	S	10	—	—	2	7
	2	水添Q	90	10	—	—	—	—	2	7
	3	水添Q	90	—	S	10	—	—	2	7
	4	水添Q	100	—	—	—	—	—	2	7
	5	水添U	80	10	S	10	—	—	2	7
	6	A	70	20	S	10	—	—	2	7
	7	水添A	70	20	S	10	—	—	2	7
	8	B	70	10	S	20	—	—	2	7
	9	水添B	80	10	S	10	—	—	2	7
	10	C	70	10	S	20	—	—	2	7
	11	水添C	80	10	S	10	—	—	2	7
	12	F	80	10	S	10	—	—	2	7
	13	G	80	10	S	10	—	—	2	7
	14	H	70	10	S	10	V	10	2	7
	15	I	70	15	S	15	—	—	2	7

[0046]

[Table 2]

第 1 表-2

		ト ナ ー 配 合 組 成								
		樹 脂		イソブチ-	ワックス		他樹脂		CCA	CB
		種 類	重量部	重量部	種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部
実 施 例	16	I	70	30	—	—	—	—	2	7
	17	水添B	100	—	—	—	—	—	2	7
	18	水添Q	70	5	S	10	W	15	2	7
	19	水添Q	90	5	T	5	—	—	2	7
	20	J	80	10	S	10	—	—	2	7
	21	水添Q	60	20	S	20	—	—	2	7
	22	水添Q	30	25	S	30	V	15	2	7
	23	L	80	10	S	10	—	—	2	7
	24	水添L	80	10	S	10	—	—	2	7
	25	M	80	10	S	10	—	—	2	7
	26	水添M	80	10	S	10	—	—	2	7
比 較 例	1	水添 K-2	80	10	S	10	—	—	2	7
	2	—	—	—	—	—	V	100	2	7
	3	Y	80	10	S	10	—	—	2	7
	4	Z	80	10	S	10	—	—	2	7

[0047] [Notes]  
Elastomer: Styrene-butadiene resins (softening temperature: 145 degrees C, Tg:53 degree C), made in Goodyear "priorite S-5B"  
Wax S: The Fischer Tropsch wax (downward melting point: 117 degrees C, C38 - C93 component content), the product made from SAZORU "Para Flint C105"  
Wax T: The Fischer Tropsch wax (downward melting point: 112 degrees C, C28 - C90 component content), the product made from SAZORU "Para Flint HI"  
Other resin V: Polyester resin (softening temperature: 110 degrees C, acid-number:5.0 mgKOH/g)  
Other resin W: Styrene-butyl acrylate copolymerization resin (a styrene unit / butyl acrylate unit weight ratio = 75/25, weight average molecular weight 110000, Tg:58 degree C)  
An electric charge control agent and "BONTORON S-34" (chromium content metal color) CCA: By the ORIENT chemical-industry company  
Carbon black and "MA-100" CB: By Mitsubishi Chemical

[0048]

[Table 3]

第 2 表－1

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		Tg (℃)	耐カッピング性	最低定着 温度 (℃)	おぼット発生 温度 (℃)	粉砕性
実 施 例	1	65	◎	115	210 <	◎
	2	66	◎	118	210 <	◎
	3	67	◎	115	210 <	◎
	4	68	◎	118	210 <	◎
	5	64	◎	116	210 <	◎
	6	66	○	127	205	◎
	7	66	○	125	210 <	◎
	8	60	○	99	190	◎
	9	64	◎	118	205	◎
	10	60	○	101	190	◎
	11	65	◎	116	200	◎
	12	64	◎	120	210 <	◎
	13	66	◎	119	210 <	◎
	14	67	◎	125	210 <	○
	15	64	◎	108	190	◎

[0049]  
[Table 4]



第 2 表-2

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (℃)	耐カッピング性	最低定着 温度 (℃)	ワレット発生 温度 (℃)	粉碎性
実 施 例	16	64	○	113	200	◎
	17	65	○	121	200	◎
	18	66	◎	129	210 <	◎
	19	67	◎	116	210 <	◎
	20	64	○	123	200	◎
	21	65	◎	122	210 <	◎
	22	67	◎	131	210 <	○
	23	65	○	124	210 <	◎
	24	66	◎	126	210 <	◎
	25	65	○	126	205	◎
	26	64	◎	122	200	◎
比 較 例	1	66	○	143	210 <	◎
	2	64	◎	141	210 <	×
	3	63	×	137	210 <	◎
	4	65	×	131	210 <	◎

[0050]

[Effect of the Invention] The toner binder resin for electrostatic-charge image development of this invention is binder resin of the toner used in order to develop the electrostatic latent image formed in a xerography, an electrostatic recording method, an electrostatic printing method, etc., and can give the toner excellent in low-temperature fixable one, blocking resistance, tuck-proof nature, a toner grindability, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-52614

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08 3 2 1  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-207784

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
(71) 出願人 000183657  
出光石油化学株式会社  
東京都港区芝五丁目6番1号  
(72) 発明者 彦坂 高明  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72) 発明者 坂元 秀治  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72) 発明者 藤岡 東洋蔵  
山口県徳山市新宮町1-1  
(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー樹脂及びそれを用いたトナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などに優れた静電荷像現像用トナーのバインダー樹脂及びそれを用いたトナーを提供すること。

【解決手段】 シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びジヒドロジシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーを重合して得られた樹脂、上記モノマーと他の重合性モノマーとを重合して得られた共重合樹脂及びこれらの樹脂の水素添加物の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂、並びにこのバインダー樹脂を用いた静電荷像現像用トナーである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びジヒドロシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーを重合して得られた樹脂、及び

(B) 上記樹脂の炭素-炭素不飽和結合の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項2】 (A') シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びジヒドロシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーと他の重合性モノマーとを重合して得られた共重合樹脂であって、他の重合性モノマーが90重量%以下である樹脂、及び(B') 上記共重合樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項3】 他の重合性モノマーが、炭素数8~13の芳香環含有のビニル化合物の中から選ばれた少なくとも一種である請求項2記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項4】 他の重合性モノマーが、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエン、インデン、アルキル置換インデン、アリルベンゼン、アリルトルエン、tert-ブチルスチレン及びtert-ブチルアリルベンゼンの中から選ばれた少なくとも一種である請求項3記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項5】 他の重合性モノマーが、スチレンである請求項3記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項6】 バインダー樹脂の酸素価をa、バインダー樹脂の水素添加前の酸素価をcとした場合、 $a/c$ の値が0.45以下である請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項7】 ヒートロール定着用である請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂。

【請求項8】 トナー樹脂として請求項1~6のいずれかに記載のバインダー樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 トナー樹脂が、請求項1~6のいずれかに記載のバインダー樹脂の合計量を70重量%以上含有するものである請求項8記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 トナー樹脂が、さらにワックスを含有するものである請求項8又は9記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 トナー樹脂が、さらにエラストマーを含有するものである請求項8又は9記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 ヒートロール定着用である請求項8記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーバインダー樹脂及びそれを用いた静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて形成される静電潜像を現像するために用いられる低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などが良好なトナーを与えるバインダー樹脂及びこのバインダー樹脂を用いてなる上記性能を有するトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の複写機やプリンタなどのカラー化、省エネルギー化を達成するために、低温定着型のトナーの開発が盛んに行われている。この低温定着を達成するには、トナー樹脂の軟化温度( $T_m$ )を低下させるのが有効であるが、一般に $T_m$ を下げる、同時にトナーのガラス転移温度( $T_g$ )も低下するため、トナーが保存状態で塊を形成する、いわゆるトナーブロッキングを起こしやすくなることが知られており、このことが定着温度を思い通りに下げられない原因となっている。この低温定着性と耐ブロッキング性という相反する要求を満足させるために、例えば(1)紙との親和性が高く、 $T_m$ や $T_g$ が高い割には定着温度が低いポリエステル系樹脂を用いる方法(特開昭56-1952号公報)、(2)溶融特性に優れ、低温定着性に優れた石油樹脂を用いたトナー(特開平4-257868号公報)、(3)水添石油樹脂を用いたトナー(特開平8-278658号公報)などが提案されている。

【0003】しかしながら、前記(1)のポリエステル系樹脂を用いる方法においては、低温定着性と耐ブロッキング性はある程度改善がみられるものの、まだ両方を同時に十分に満足しうるトナーは得られておらず、しかもポリエステル系樹脂は凝集エネルギー密度が高いため、トナー製造時の粉碎が困難になるなどの欠点があった。一方、前記(2)の石油樹脂を用いたトナーや(3)の水添石油樹脂を用いたトナーにおいては、低温定着性はある程度改良され、またポリエステル系樹脂で問題があったトナー製造時の粉碎性も極めて良好であるものの、低温定着性はまだ十分に満足しうるものではない上、トナーの保存安定性については、従来知られている石油樹脂にはタック性(べとつき性)が若干あるため、トナーの $T_g$ が高い場合でも、トナーが凝集するおそれがあり、充分ではなかった。

【0004】また、特開平8-278658号公報の明細書本文及び実施例に、C6~C8芳香族炭化水素-ジシクロペンタジエン共重合体の部分水添品が耐ブロッキング性、低温定着性などに優れるとの記載がある。しかしながら、その水添率、すなわち〔(当該樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)/(未水添樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)〕 $\times 100$ (%)の値を50%以上に制御することで、低温定着性や耐ブロッキ

ング性を発現させており、石油樹脂をトナー用途に適用する上で様々な制限があった。また、上記公報のトナーバインダー樹脂は、実質的に他の樹脂（スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂など）と当該石油樹脂からなるものであり、かつ石油樹脂の含有量はいずれの具体例においても70重量%未満の構成であった。このような構成では、石油樹脂本来の特性である低温定着性やトナー製造時の良好な粉碎性が充分に発揮されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、低温定着性、耐ブロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性を同時に十分に満足しうる静電荷像現像用トナーを与えるトナーバインダー樹脂、及びこのものを用いてなる上記の優れた性能を有する静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、石油樹脂のタック性は、樹脂原料自体が幅広い性状をもつモノマーの混合物であるため、石油樹脂は複雑な構造の樹脂混合物となり、場合によっては低重合物なども含んでいることに起因することに着目し、石油ナフサの熱分解によって得られる留分の中から特定の構造や蒸留性状をもつモノマーからなる樹脂、特にモノマーとしてシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンあるいはジヒドロジシクロペンタジエンを用い、これらを重合して得られた樹脂やこれらと他の重合性モノマーとの共重合樹脂、あるいはこれらの樹脂の水素添加物が、トナーバインダー樹脂としてその目的に適合しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(1) (A) シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びジヒドロジシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーを重合して得られた樹脂、及び

(B) 上記樹脂の炭素-炭素不飽和結合の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂、

(2) (A') シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びジヒドロジシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーと他の重合性モノマーとを重合して得られた共重合樹脂であって、他の重合性モノマーが90重量%以下である樹脂、及び(B') 上記共重合樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなる静電荷像現像用トナーバインダー樹脂、及び

(3) トナー樹脂として、上記(1)、(2)のバインダー樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のトナーバインダー樹脂

は、以下に示す(A)、(B)、(A') 及び(B') の各樹脂の中から選ばれた少なくとも一種からなるものである。まず、(A) 樹脂は、シクロペンタジエン重合体、ジシクロペンタジエン重合体、ジヒドロジシクロペンタジエン重合体又はシクロペンタジエンとジシクロペンタジエンとジヒドロジシクロペンタジエンの中から選ばれた二種以上からなる共重合体、あるいはこれらの混合物からなるものである。これらの樹脂は、例えばカチオン重合、ラジカル重合、熱重合、アニオン重合、イオン配位重合、懸濁重合、乳化重合、遷移金属錯体を用いた重合などにより、モノマーを重合させたのち、未反応モノマー、低重合物あるいは溶媒などを蒸留などの手段によって除去することにより、製造することができる。

【0008】また、(B) 樹脂は、上記のようにして得られた(A) 樹脂の炭素-炭素不飽和結合の一部又はすべてを水素添加してなるものである。この水素添加の方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。次に、(A') 樹脂は、シクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン及びジヒドロジシクロペンタジエンの少なくとも一種のモノマーと他の重合性モノマーとを重合して得られた共重合樹脂であって、他の重合性モノマーが90重量%以下、好ましくは80~10重量%である樹脂である。この共重合樹脂は、前記(A) 樹脂と同様に、例えばカチオン重合、ラジカル重合、熱重合などにより、モノマーを重合させたのち、未反応モノマー、低重合物あるいは溶媒などを蒸留などの手段により除去することにより、製造することができる。

【0009】ここで、他の重合性モノマーとしては、炭素数8~13の芳香環含有のビニル化合物が好ましく挙げられる。この芳香環含有のビニル化合物の例としては、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエン、インデン、アルキル置換インデン、アリルベンゼン、アリルトルエン、tert-ブチルスチレン、tert-ブチルアリルベンゼンなどの中から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。なお、スチレンも共重合モノマーとして使用することができる。また、その他、公知のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1-オクテン、ビネンなどの炭素数2~20のオレフィン類、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、リモネン、ミルセンなどの炭素数4~20のポリエン類、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニル、ステアリルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル；塩化ビニリデン；1,2-ジクロロエチレン；トリクロロエチレン；テトラクロロエチレン；フッ化ビニル；フッ化ビニリデン；1,2-ジフルオロエチレン；トリフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン；臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、トリアルキルビニルシラン、トリアルコキシビニルシランなどのビニルシラ



ン類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン類、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、酢酸ビニル、マレイン酸、マレイン酸エステル、無水マレイン酸、シクロプロパン及びその誘導体、シクロブタン及びその誘導体、オキセタン及びその誘導体、テトラヒドロフラン及びその誘導体、アセチレン及びその誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル、炭素数2~10のジチオールなどが挙げられる。

【0010】さらに、(B')樹脂は、上記のようにして得られた(A')共重合樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなるものである。この水素添加の方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。本発明のトナーバインダー樹脂としては、これらの樹脂の中で、スチレン単位含有量が90重量%以下のジシクロペンタジエン-スチレン共重合樹脂、ジシクロペンタジエン-インデン共重合樹脂、ジシクロペンタジエン類-インデン類-スチレン類共重合樹脂(インデン類:インデン、メチルインデンなど、スチレン類:スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエンなど、ジシクロペンタジエン類:ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなど)、ジシクロペンタジエン類の樹脂、及びこれらの樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂が好ましく、特に上記ジシクロペンタジエン-スチレン共重合樹脂及びその水素添加物が好適である。

【0011】本発明のトナーバインダー樹脂は、数分子量が400~3000の範囲にあるものが好適である。また、軟化点が80~140℃の範囲にあるものが好ましく、特に100~130℃の範囲にあるものが好適である。さらに、トナーバインダー樹脂としては、バインダー樹脂の臭素価をa、バインダー樹脂の水素添加前の臭素価をcとした場合、 $a/c$ の値が0.45以下であるものが、特に耐ブロッキング性に優れ、好適である。なお、この数値は、特開平8-278658号公報記載の水素添加率を表す数値である〔(当該樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)/(未水添樹脂のヨウ素価-完全水添樹脂のヨウ素価)〕 $\times 100$ (%)と、実質的に同義である(臭素価=ヨウ素価 $\times 0.630$ であり、かつ完全水添樹脂の臭素価及びヨウ素価=0と近似できるため)。このような本発明のトナーバインダー樹脂は、特にヒートロールによる接触加熱圧力定着用トナーのバインダー樹脂として好適である。次に、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。本発明のトナーは、トナー樹脂として、前記本発明のバインダー樹脂を一種又は二種以上含有するものであって、トナー樹脂中の本発明のバインダー樹脂の含有量は特に制限はないが、通常1重量%以上、好ましくは70重量%以上であ

る。該バインダー樹脂の含有量が70重量%以上の場合には、トナー製造時の粉碎性が特に良好である。また、該バインダー樹脂の含有量が1重量%未満では本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0012】本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、エラストマーを用いることができる。このエラストマーを併用することで溶融時のレオロジー特性が向上し、オフセット発生温度が高くなる。このエラストマーとしては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このエラストマーとしては、例えばニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、エチレンアクリルゴム、ポリエステルエラストマー、エポキシロヒドリンゴム、アクリルゴム、液状ゴム、塩素化ポリエチレン、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、1,2-ポリブタジエン、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、ウレタンゴム、スチレン系TPE(熱可塑性エラストマー)、オレフィン系TPE、ウレタン系TPE、エステル系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ブチルゴムグラフトポリエチレン、トランス1,4-ポリイソブレンアイオノマー、天然ゴム系TPEなどが適用可能である。特にスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。

【0013】これらのエラストマーは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記エラストマーを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるエラストマーの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとトナー製造時の粉碎性が低下するおそれがある。また、本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、ワックスを用いることができる。このワックスを併用することで、耐タック性がさらに向上し、Tgをほとんど低下させずにTmを大きく低下させることができる。このワックスとしては特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このワックスとしては、例えば動・植物ワックス、カルナウバワックス、キャンドリラワックス、木蝋、蜜蝋、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトローラム、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、カルナバワックス、フィッシュアトロボシュワックスなどが好適である。また、ワックスに準じた樹脂として、スチレンオリゴマー、非晶性ポリ $\alpha$ -オレフィンなども好適に用いられる。中でも特にフィッシュアトロボシュワックス及びスチレンオリゴマーが好ましい。

【0014】これらのワックスは一種用いてもよく、二

種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記ワックスを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるワックスの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとTgが低下し、耐ブロッキング性が悪化するおそれがある。本発明のトナーは、最低定着温度が140℃以下のものが好ましく、特に130℃以下のものが好適である。

【0015】また、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、従来公知の熱可塑性樹脂を併用することができる。この従来公知の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂（アルコール成分：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレングリコール変性ジオール、1,3-プロピレングリコール等の $\alpha$ , $\omega$ -アルキレンジオール（ $C_2 \sim C_{12}$ ）、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールF-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS、ビスフェノールS-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノール、ビスフェノール-エチレングリコール変性ジオール、ネオペンチグリコール、三価以上の多価アルコール、カルボン酸成分：脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、三価以上の多価カルボン酸）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-メトキシスチレン、ポリ-4-ヒドロキシスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹

脂には、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の酸化防止剤を必要に応じて添加してもよい。この従来公知の酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、スルフィド系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤などが適用可能であり、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。この酸化防止剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、他の添加剤、例えば老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、補強剤、充填材、素練り促進剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、内部離型剤、難燃剤、練り込み用帯電防止剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤、付香剤などを添加してもよい。

【0017】本発明の静電荷像現像用トナーは、通常、トナーバインダー（トナー樹脂）25～95重量%、着色剤0～10重量%、磁性粉0～70重量%、荷電制御剤0～10重量%及び滑剤0～10重量%を含有し、さらに外添剤として、流動化剤0～1.5重量%及びクリーニング助剤0～1.5%が添加されている。上記着色剤としては、従来公知の有機系又は無機系着色剤、例えばカーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アリニンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト、鉄黒、ベンジジンイエロー、ジスアゾイエロー、キナクドリン、ナフトール系アゾ顔料、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニン、チタン白、亜鉛華などが挙げられる。なお、磁性トナーにおいて、磁性粉そのものが有色（黒）である場合、上記着色剤の使用は必須ではない。また、磁性粉としては例えば鉄、コバルト、ニッケル、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト、など、従来公知のものが挙げられる。この磁性粉の粒径は、通常0.05～1 $\mu$ m、好ましくは0.1～0.5 $\mu$ mの範囲で選ばれる。

【0018】さらに、荷電制御剤は、摩擦帯電により正又は負の荷電を与える物質であり、このようなものとしては、例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、P-51（オリエント化学工業社製）、コピーチャージPXVP435〔ヘキスト（株）製〕、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、PLZ1001（四国化成工業社製）、ボントロンS-22（オリエント化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、チオインジゴ系顔料、コピーチャージNXVP434、ボントロンE-89（オリエント化学工業社製）、フッ化マグネシウム、フッ化カーボン、オキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジ



アミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体、ベンジルジメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、金属錯体、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニン、クリスタルバイオレット、4級アンモニウム塩、アルキルサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩、アゾ系金属錯体、トリフェニルメタン系染料、ジブチルスズオキサイドなど従来公知の各種のものが適用可能である。

【0019】滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸及びその金属塩やアミドなど、従来公知のものが挙げられる。一方、外添剤として用いられる流動化剤としては、例えば粒径が数十nmの無機微粒子、具体的にはコロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。この流動化剤は、シラン系、チタン系などのカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル、界面活性剤などで疎水化処理が施されていてもよい。

【0020】また、外添剤として用いられるクリーニング助剤としては、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリベンゾグアナミン、シリコン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微粒子が挙げられる。本発明のトナーの調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば機械的粉碎法、噴霧乾燥法、化学重合法、湿式造粒法などが適用できる。これらの中で、機械的粉碎法は、前記トナー成分を乾式ブレンドしたのち、熔融混練し、その後粗粉碎してから、最終的にジェット粉碎機などで微粉碎し、さらに場合によっては粒径制御のため、分級を行うことで、体積平均粒径が5~20 $\mu$ m程度の微粒子とする方法である。

【0021】このようにして、調製された静電荷像現像用トナーは、キャリア粒子と混合されて、二成分現像用の現像剤として使用されるか又はトナー単独で一成分現像用の現像剤として使用される。ここで、キャリアとしては、例えば磁性粉キャリア、磁性粉樹脂コートキャリア、バインダーキャリア、ガラスビーズなどが適用される。これらのキャリアの粒径は、通常20~500 $\mu$ m程度である。磁性粉キャリアとしては、例えば鉄、ニッケル、フェライト、マグネタイト、コバルト等の金属、これらの金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガン、セレン、タン

金、あるいは混合物、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物などが適用される。

【0022】磁性粉樹脂コートキャリアとしては、上記磁性分粒子を芯材として、以下の樹脂で被覆したものが使用される。被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリ臭化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリプロピレン、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、フマル酸エステル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、クロロブレンゴム、アセタール樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタンなどが使用である。この磁性粉樹脂コートキャリアには、導電性微粒子（カーボンブラック、導電性金属酸化物、金属粉体）、無機充填材（シリカ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、酸化チタン、クレイ、タルク、ガラス繊維）、前記例示の荷電制御剤などを、必要に応じ含有させてもよい。キャリア芯材に対する樹脂被覆膜厚は、0.1~5 $\mu$ m程度が好ましい。本発明の静電荷像現像用トナーは、支持体（紙、ポリエステルなどのOHPフィルムなど）に転写、定着されて使用される。定着法としては、例えば圧定着、加熱定着（SURF定着、熱版による定着、オープン定着、赤外線ランプ定着など）、接触加熱圧力定着、フラッシュ定着、溶剤定着などが適用できるが、ヒートロールによる接触加熱圧力定着が好ましい。

【0023】本発明のトナーは、磁性一成分現像、磁性二成分現像、非磁性一成分現像、非磁性二成分現像及び液体現像のいずれのタイプのトナーとしても適用可能であるが、磁性一成分現像、磁性二成分現像及び非磁性一成分現像用として使用されるのが有利である。本発明のトナーは、種々の現像方法に適用することができる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42121号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファープラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法、マイクロトニング法、コンタクト現像法、タッチダウン現像法、マグネダイナミック現像法、ジャンピング現像法、FEED (Floating Electrode Effect Development) 現像法、FMT (Fine Micro Toning System) 現像法、NSP (Non Magnetic Single Component Development Process) 現像法などに適用することができる。

る。

【0024】本発明のトナーは、コロナ帯電（コロトロン式、スコトロン式など）、接触帯電（帯電ロール式、帯電ブラシ式など）のいずれの機械にも適用できる。また、クリーニング工程をもたない方法、ブレード法、ファークラス法、磁気ブラシ法、ローラクリーニング法などが適用可能であるが、ブレード法及びクリーニング工程をもたない方法が好ましい。次に、本発明のトナーは、有機電子写真感光体（積層型、単層型）、無機感光体（アモルファスシリコン、アモルファスセレン、セレン系感光体、ゲルマニウム系感光体）のいずれにも適用可能であり、特に有機電子写真感光体及びアモルファスシリコンを用いた無機感光体に適用するのが好ましい。さらに、本発明のトナーは、（1）反転現像プロセス、正現像プロセスのいずれにも適用可能である、

（2）正帯電、負帯電のいずれのトナーにも適用可能である、（3）モノクロ、カラーのいずれの印刷機にも適用可能である、（4）アナログ印刷機、デジタル印刷機のいずれにも適用可能である、（5）複写機、プリンター（レーザービームプリンター、液晶シャッタープリンターなど）、ファックス及びこれらの複合機に適用可能である、などの特徴を有している。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各樹脂の軟化点（ $T_m$ ）、臭素価、平均分子量、芳香環含有量、芳香環水添率は下記の方法に従って測定した。

（1）軟化点（ $T_m$ ）

JIS K-2207に準拠し、環球法により測定した。

（2）臭素価

JIS K-2605に準拠して測定した。

（3）平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を測定した。

（4）芳香環含有量

赤外吸光分析法により分析した。溶媒は二硫化炭素を使用し、波数 $700\text{ cm}^{-1}$ における吸光度から定量した。

（5）芳香環水添率

芳香環水添率（％）＝ $\left[1 - \left(\frac{\text{水添樹脂の芳香環含有量}}{\text{未水添樹脂の芳香環含有量}}\right)\right] \times 100$

により算出した。

【0026】合成例1

2リットルオートクレーブに、ジシクロペンタジエン640g、キシレン160gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃、45分間反応させて得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物及びキシレンを蒸留により除去することにより、樹脂A（軟化点：116℃、臭素価：11

5g/100g）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレーブに、樹脂A100g、メチルシクロヘキサン100g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113」）3gを仕込み、水添反応（50kg/cm<sup>2</sup>・G、250℃、2時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂A（軟化点：112℃、臭素価：5g/100g、水添樹脂の臭素価/未水添樹脂の臭素価）（以下a/cで表す）：0.043）を得た。

【0027】合成例2

1リットルオートクレーブに、ジシクロペンタジエン220g、スチレン144g、インデン36g、トルエン40gを仕込み、窒素雰囲気下、275℃、3時間反応させて得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂B（軟化点：97℃、臭素価：135g/100g）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレーブに、樹脂B80g、シクロヘキサン80g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113」）2gを仕込み、水添反応（150kg/cm<sup>2</sup>・G、300℃、2時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂B（軟化点：104℃、臭素価：5g/100g、a/c：0.037）を得た。

【0028】合成例3

1リットルオートクレーブに、ジシクロペンタジエン368g、スチレン21g、インデン11g、トルエン40gを仕込み、窒素雰囲気下、275℃、3時間反応させて得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂C（軟化点：97℃、臭素価：148g/100g、数平均分子量（ $M_n$ ）：400）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレーブに、樹脂C80g、シクロヘキサン80g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113」）2gを仕込み、水添反応（150kg/cm<sup>2</sup>・G、300℃、2時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂C（軟化点：105℃、臭素価：3.2g/100g、a/c：0.022）を得た。

【0029】合成例4

ナフサ分解で得られるC5留分を150℃で3時間加熱し、蒸留分に含まれるシクロペンタジエンをジシクロペンタジエンに変換した後、蒸留により軽留分を除去し、ジシクロペンタジエンが75重量%以上含まれる粗製ジシクロペンタジエンを得た。得られた粗製ジシクロペンタジエン800g、パラジウム系タブレット状水添触媒（東洋シー・シー・アイ社製：C31-1A）30gを2リットルステンレス製オートクレーブに仕込み、反応温度50℃、水素圧10kg/cm<sup>2</sup>・Gで12時間攪拌し、水素添加反応を行った。ろ過により触媒を除去し、蒸留により9,10-ジヒドロジシクロペンタジエ



ンを主成分とする留分D（ペンタン類：10重量%、9, 10-ジヒドロジシクロペンタジエン：81重量%、ジシクロペンタジエン：0.1重量%以下、テトラヒドロジシクロペンタジエン：2重量%、不明成分：7重量%、上記組成はガスクロマト分析で決定）を得た。

#### 【0030】合成例5

ナフサ分解油をオルダーショー型40段蒸留塔で蒸留し、沸点50~65℃/10mmHgのインデン、メチルインデンを主成分とした留分E（スチレン+ $\alpha$ -メチルスチレン+ビニルトルエン：10重量%、ジシクロペンタジエン：5重量%、インデン：30重量%、メチルインデン：16重量%、上記組成はガスクロマト分析で決定）を得た。

#### 【0031】合成例6

攪拌機、リービッヒ冷却管、温度計をつけた1リットルの4つ口フラスコに留分D 310g、インデン58g、ジシクロペンタジエン33gを加えた。これに窒素雰囲気下、攪拌しながら三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒（三フッ化ホウ素含量30重量%）6.6gとトルエン10gの混合液を注射器を用いて約20分かけて滴下した。反応器内温を60℃に保ちながら、さらに3時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物、低重合物を除去することにより、樹脂F（軟化点：104℃、臭素価：60g/100g、数平均分子量：430）130gを得た。

#### 【0032】合成例7

攪拌機、リービッヒ冷却管、温度計、滴下ロートをつけた1リットルの4つ口フラスコに、粉末状のA1Cl<sub>3</sub>、2.6gとキシレン40gを窒素雰囲気下でスラリー状態に攪拌しておき、50℃となるように加熱した。これに留分D 170g、留分E 80g、ジシクロペンタジエン33gの混合物を滴下ロートを用い、約30分間かけて滴下した。反応器内温を50℃に保ちながら、さらに4時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液にメタノールを加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物、低重合物、メタノールを除去することにより、樹脂G（軟化点：105℃、臭素価：66g/100g、数平均分子量：450）80gを得た。

#### 【0033】合成例8

攪拌機、リービッヒ冷却管、温度計をつけた1リットルの4つ口フラスコに留分D 64g、留分E 284gを加えた。これに窒素雰囲気下、攪拌しながら三フッ化ホウ素フェノールの錯体触媒（三フッ化ホウ素含量30重量%）4.4gとキシレン20gの混合液を注射器を用いて、約20分間かけて滴下した。反応器内温を60℃に保ちながら、さらに2時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物、低重合物及びキシレンを除去することにより、樹脂H（軟化点：1

22℃、臭素価：44g/100g、数平均分子量：480）160gを得た。

#### 【0034】合成例9

攪拌機、リービッヒ冷却管、温度計をつけた1リットルの4つ口フラスコに1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン68g、インデン58g、ジシクロペンタジエン33g、トルエン94gを加えた。これに窒素雰囲気下、攪拌しながら三フッ化ホウ素フェノールの錯体触媒（三フッ化ホウ素含量30重量%）（6.6g）を注射器を用いて約20分間かけて滴下した。反応内温を60℃に保ちながら、さらに3時間攪拌を行った。得られた反応混合溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて触媒を分解後、水洗を行った。有機層を蒸留し、未反応物、低重合物を除去することにより、樹脂I（軟化点：100℃、臭素価：65g/100g、数平均分子量：440）110gを得た。

#### 【0035】合成例10

1リットルオートクレーブに溶媒として、キシレン140gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃まで加熱し、攪拌しながらジシクロペンタジエン68.8gとスチレン390gの混合物を2時間にわたって添加した。そのままの温度で、さらに400分間反応を行った。得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂J（スチレン単位/ジシクロペンタジエン（DCPD）単位の重量比=85/15、数平均分子量：760、軟化点：102℃、臭素価：35g/100g）を得た。

#### 【0036】合成例11

1リットルオートクレーブに溶媒としてキシレン140gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃まで加熱し、攪拌しながらジシクロペンタジエン22.9gとスチレン435.8gの混合物を2時間にわたって添加した。そのままの温度で、さらに800分間反応を行った。得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂K（スチレン単位/DCPD単位の重量比=95/5、数平均分子量：770、軟化点：104℃、臭素価：18g/100g）を得た。また、1リットルオートクレーブに樹脂K 250g、シクロヘキササン250g及び0.5重量%のPdを含有するPd-アルミナ触媒3.0gを仕込み、水素圧力30kg/cm<sup>2</sup>・G、温度150℃で30分間水素添加反応を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して、水添樹脂K-2（軟化点：106℃、臭素価：11g/100g、a/c：0.61）を得た。

#### 【0037】合成例12

1リットルオートクレーブにジシクロペンタジエン280g、イソブレン120gを仕込み、窒素雰囲気下、圧力10kg/cm<sup>2</sup>・G、260℃、4時間反応させて得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留に



より除去することにより、樹脂L（軟化点：108℃、臭素価：84g/100g）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレープに樹脂L100g、シクロヘキサン100g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113M」）3gを仕込み、水添反応（60kg/cm<sup>2</sup>・G、200℃、3時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂L（軟化点：113℃、臭素価1.5g/100g、a/c：0.018）を得た。

## 【0038】合成例13

1リットルオートクレープにジシクロペンタジエン280g、1,3-ペンタジエン120gを仕込み、窒素雰囲気下、圧力10kg/cm<sup>2</sup>・G、260℃、4時間反応させて得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂M（軟化点：110℃、臭素価：74g/100g）を得た。攪拌機を備えた500ミリリットルオートクレープに樹脂M100g、シクロヘキサン100g、ニッケル触媒（日揮化学（株）製「N-113M」）3gを仕込み、水添反応（60kg/cm<sup>2</sup>・G、200℃、3時間）を行い、反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去した後、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂M（軟化点：109℃、臭素価1.6g/100g、a/c：0.022）を得た。

## 【0039】合成例14

1リットルオートクレープにキシレン272gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃まで加熱し、攪拌しながらジシクロペンタジエン170gとスチレン170gの混合物を2時間にわたって添加した。そのままの温度で、さらに140分間反応を行なった。得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂Q（スチレン単位/DCPD単位重量比：50/50、数平均分子量：610、軟化点：92℃、臭素価：60g/100g、芳香環含有量：44重量%）を得た。1リットルオートクレープに、樹脂Q250g、ニッケル-ケイソウ土触媒3.0g、シクロヘキサン250gを仕込み、水素圧力50kg/cm<sup>2</sup>・G、温度230℃で8時間水素添加反応を行なった。反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去したのち、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂Q（軟化点：125℃、臭素価2.2g/100g、a/c：0.037、芳香環含有量：2.9重量%、芳香環水添率：93%）を得た。

## 【0040】合成例15

1リットルオートクレープにキシレン228gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃まで加熱し、攪拌しながらジシクロペンタジエン190gとスチレン190gの混合物を2時間にわたって添加した。そのままの温度で、さらに4時間反応を行なった。得られた重合体溶液より、未反応物、低重合物を蒸留により除去することにより、樹脂U（スチレン単位/DCPD単位重量比：50

/50、数平均分子量：690、軟化点：110℃、臭素価：62g/100g、芳香環含有量：46重量%）を得た。1リットルオートクレープに、樹脂U250g、ニッケル-ケイソウ土触媒3.0g、シクロヘキサン250gを仕込み、水素圧力40kg/cm<sup>2</sup>・G、温度230℃で5時間水素添加反応を行なった。反応物を冷却して取出し、ろ過して触媒を除去したのち、蒸留により溶媒を除去して水添樹脂U（軟化点：125℃、臭素価：4.4g/100g、a/c：0.071、芳香環含有量：24重量%、芳香環水添率：48%）を得た。

## 【0041】合成例16

温度計、攪拌機を備えた500ミリリットルフラスコに、ナフサのスチームクラッキングで副生する初留140℃、終留200℃の留分（ガスクロマト分析結果、重合可能成分：45重量%：インデン2.5重量%）200gを仕込み、攪拌下、温度を10℃に保ちながら、三フッ化ホウ素-エーテル錯体0.8gを30分間を要して滴下した。滴下終了後、同じ温度で引き続き4.5時間攪拌を継続した。得られた反応混合液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて触媒除去後、水洗したのち、加熱乾燥により、樹脂Y（軟化点：118℃、臭素価20g/100g）を得た。

## 合成例17

1リットルのステンレス製オートクレープにAlCl<sub>3</sub>1.3g、キシレン20ミリリットルを仕込み、攪拌下、ナフサのスチームクラッキングにおける沸点25～100℃の脂肪族炭化水素留分150gとキシレン50gとの混合物を耐圧シリンダーより、反応器内温を60℃に保ちながら、約20分間を要して滴下した。滴下終了後、同じ温度で、引き続き3時間攪拌を継続した。得られた反応混合液にメタノールを加えて触媒を分解し、水洗したのち、加熱乾燥により、樹脂Z（軟化点：103℃、数平均分子量：480）を得た。

## 【0042】実施例1～26及び比較例1～4

第1表に示す配合組成で各原料成分を混合したのち、内温120℃のラボブラストミルで混練し、冷却したのち、フェザーミルを用いて粗粉碎した。次いで、ジェットミルで粉碎したのち、気流分級機で分級することにより、体積平均粒径10μmのトナー粒子を得た。この際、上記混練物を供給量2.0kg/時間に固定し、粉碎圧力の調節により、体積平均粒径10μmとなるような粉碎圧力を測定した。得られたトナー粒子100重量部に対し、チタニア微粒子〔出光興産（株）製、出光チタニア〕0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、静電荷像現象用トナーを得た。このトナーを二成分現像方式用トナーとして評価する際には、キャリアとして出光キャリア〔出光興産（株）製：ポリエチレンコートキャリア〕を用いた。なお、トナー粒子及びトナーは、下記の要領に従って評価した。結果を第2表に示す。

【0043】(1) 保存安定性 (耐ブロッキング性)  
100ミリリットルのビーカーにトナー粒子10gを入れ、50℃の恒温槽中で24時間保持したのち、凝集状態を以下の判定基準に従い評価した。

◎：全く凝集、結着がみられない。

○：僅かな凝集がみられるが、ビーカーを軽く振ること  
で脱塊し、流動性を取り戻す。

×：凝集し、脱塊不能

(2) 低温定着性 (最低定着温度)、耐オフセット性  
市販の複写機 (富士ゼロックス社製「5039」) を改  
造し、最低定着温度とオフセット発生温度測定のための  
試験機とした。改造点は以下の通りである。

・正帯電トナー評価時は、感光体にアモルファスシリコ  
ン製を用い、負帯電トナー評価時には有機電子写真感光  
体を用いた。

・定着部のヒートロール部の温度を可変とし、定着部の  
温度を測定可能とした。

・感光体表面電位及びマグネットローラバイアス電位を\*

\*可変とした。

この試験機を用い、最低定着温度及びオフセット発生温  
度を測定した。

【0044】(3) トナー生産性 (粉碎性)

フェザーミルにより粗粉碎したトナー粒子をジェットミ  
ルで粉碎する工程において、粉碎圧力の測定を行い、以  
下の判定基準に従い、粉碎性を評価した。

◎：粉碎圧力が3.5 kg/cm<sup>2</sup> 未満

○：粉碎圧力が3.5 kg/cm<sup>2</sup> 以上4.5 kg/cm<sup>2</sup>  
未満

×：粉碎圧力が4.5 kg/cm<sup>2</sup> 以上

(4) ガラス転温 (Tg)

トナーのガラス転移温度を、JIS K-7121に準  
拠し、セカンドヒーティングにおける中間点ガラス転移  
温度を測定した。

【0045】

【表1】

第1表-1

		トナー配合組成								
		樹脂		エラストマー	ワックス		他樹脂		CCA	CB
		種類	重量部	重量部	種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部
実 施 例	1	水添Q	80	10	S	10	—	—	2	7
	2	水添Q	90	10	—	—	—	—	2	7
	3	水添Q	90	—	S	10	—	—	2	7
	4	水添Q	100	—	—	—	—	—	2	7
	5	水添U	80	10	S	10	—	—	2	7
	6	A	70	20	S	10	—	—	2	7
	7	水添A	70	20	S	10	—	—	2	7
	8	B	70	10	S	20	—	—	2	7
	9	水添B	80	10	S	10	—	—	2	7
	10	C	70	10	S	20	—	—	2	7
	11	水添C	80	10	S	10	—	—	2	7
	12	F	80	10	S	10	—	—	2	7
	13	G	80	10	S	10	—	—	2	7
	14	H	70	10	S	10	V	10	2	7
	15	I	70	15	S	15	—	—	2	7

【表2】

【0046】

第1表-2

第 1 表-2

		トナー配合組成								
		樹 脂		エラストマー	ワックス		他樹脂		CCA	CB
		種 類	重量部	重量部	種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部
実 施	16	I	70	30	—	—	—	—	2	7
	17	水添B	100	—	—	—	—	—	2	7
	18	水添Q	70	5	S	10	W	15	2	7
	19	水添Q	90	5	T	5	—	—	2	7
	20	J	80	10	S	10	—	—	2	7
	21	水添Q	60	20	S	20	—	—	2	7
	22	水添Q	30	25	S	30	V	15	2	7
	23	L	80	10	S	10	—	—	2	7
	24	水添L	80	10	S	10	—	—	2	7
	25	M	80	10	S	10	—	—	2	7
比 較 例	26	水添M	80	10	S	10	—	—	2	7
	1	水添 K-2	80	10	S	10	—	—	2	7
	2	—	—	—	—	—	V	100	2	7
	3	Y	80	10	S	10	—	—	2	7
	4	Z	80	10	S	10	—	—	2	7

【0047】〔注〕

エラストマー：スチレン-ブタジエン樹脂（軟化点：145℃、Tg：53℃）、グッドイヤー社製「プライオライトS-5B」

ワックスS：フィッシャートロブシュワックス（下降融点：117℃、C38～C93成分含有）、サゾール社製「パラフrintC105」

ワックスT：フィッシャートロブシュワックス（下降融点：112℃、C28～C90成分含有）、サゾール社製「パラフrintHI」

他樹脂V：ポリエステル樹脂（軟化点：110℃、酸

価：5.0mgKOH/g）

他樹脂W：スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂（スチレン単位/ブチルアクリレート単位重量比=75/25、重量平均分子量110000、Tg：58℃）

CCA：荷電制御剤、オリエント化学工業社製「ボントロンS-34」（クロム含有金属染料）

CB：カーボンブラック、三菱化学社製「MA-100」

【0048】

【表3】



第2表-1

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (℃)	耐カッピング性	最低定着 温度 (℃)	わねト発生 温度 (℃)	粉碎性
実 施 例	1	65	◎	115	210 <	◎
	2	66	◎	118	210 <	◎
	3	67	◎	115	210 <	◎
	4	68	◎	118	210 <	◎
	5	64	◎	116	210 <	◎
	6	66	○	127	205	◎
	7	66	○	125	210 <	◎
	8	60	○	99	190	◎
	9	64	◎	118	205	◎
	10	60	○	101	190	◎
	11	65	◎	116	200	◎
	12	64	◎	120	210 <	◎
	13	66	◎	119	210 <	◎
	14	67	◎	125	210 <	○
	15	64	◎	108	190	◎

\* \* 【表4】

第2表-2

【0049】

		トナー粒子、トナーの性能評価				
		T <sub>g</sub> (℃)	耐カッピング性	最低定着 温度 (℃)	わねト発生 温度 (℃)	粉碎性
実 施 例	16	64	○	113	200	◎
	17	65	○	121	200	◎
	18	66	◎	129	210 <	◎
	19	67	◎	116	210 <	◎
	20	64	○	123	200	◎
	21	65	◎	122	210 <	◎
	22	67	◎	131	210 <	○
	23	65	○	124	210 <	◎
	24	66	◎	126	210 <	◎
	25	65	○	126	205	◎
	26	64	◎	122	200	◎
比 較 例	1	66	○	143	210 <	◎
	2	64	◎	141	210 <	×
	3	63	×	137	210 <	◎
	4	65	×	131	210 <	◎

【0050】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーバインダー樹脂は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに

において形成される静電潜像を現像するために用いられるトナーのバインダー樹脂であって、低温定着性、耐プロッキング性、耐タック性及びトナー粉碎性などに優れた

トナーを与えることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 三根 利博  
山口県徳山市新宮町 1 - 1